

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-207236

(43)Date of publication of application : 12.08.1997

(51)Int.Cl.

B29C 70/10

D03D 25/00

(21)Application number : 08-038835

(71)Applicant : KAWASAKI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 31.01.1996

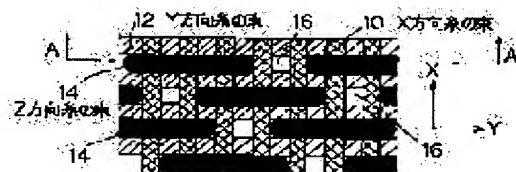
(72)Inventor : SUEMITSU TAKESHI
HASEGAWA KIYOSHI
AKIGAWA HISAFUMI
MATSUDA YOSHIHIRO

(54) HIGHLY IMPREGNATING THREE DIMENSIONAL TEXTILE, AND CARBON FIBER REINFORCED COMPOSITE MATERIAL AND CERAMIC COMPOSITE MATERIAL WHICH USE THE TEXTILE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To attempt making a carbon fiber reinforced composite material and a ceramic composite material highly dense easily by CVI or resin impregnation or the like while they can be manufactured at a low cost and pores continuing from a surface to an inside are provided.

SOLUTION: Many voids 16 are provided in a thickness direction of a most upper surface. At least one void in the thickness direction is provided at a position vertical filament (X directional filament) bundle or horizontal filament (Y directional filament) bundle adjacent to the void 16 apart therefrom. Then, sufficiently compacted carbon fiber reinforced composite material and a sufficiently compacted ceramics composite material can be manufactured by using the highly impregnating three dimensional textile.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.01.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2791875

[Date of registration] 19.06.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 9 - 2 0 7 2 3 6

(43) 公開日 平成9年(1997)8月12日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 C 70/10			B 2 9 C 67/14	X
D 0 3 D 25/00			D 0 3 D 25/00	

審査請求	有	請求項の数 3	F D	(全 5 頁)
------	---	---------	-----	---------

(21) 出願番号 特願平8-38835

(22) 出願日 平成8年(1996)1月31日

(71) 出願人 000000974

川崎重工業株式会社

兵庫県神戸市中央区東川崎町3丁目1番1号

(72) 発明者 末光 毅

兵庫県明石市川崎町1番1号 川崎重工業株式会社明石工場内

(72) 発明者 長谷川 潔

兵庫県明石市川崎町1番1号 川崎重工業株式会社明石工場内

(72) 発明者 秋川 尚史

兵庫県明石市川崎町1番1号 川崎重工業株式会社明石工場内

(74) 代理人 弁理士 塩出 真一 (外1名)

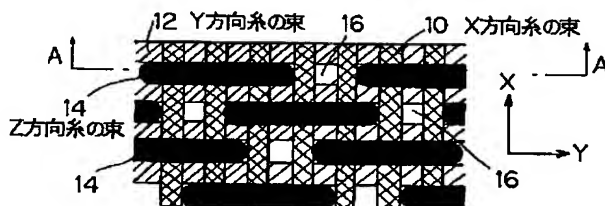
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高含浸性三次元織物、並びに該織物を用いた炭素繊維強化複合材料及びセラミックス系複合材料

(57) 【要約】

【課題】 低コストで製造でき、表面から内部まで連続した気孔を有し、容易にC V I又は樹脂含浸等により高密度化を図ることができる高含浸性三次元織物、並びに該織物を用いて作った高強度の炭素繊維強化複合材料及び高強度のセラミックス系複合材料を提供する。

【解決手段】 最表面に厚み方向の多数の空隙16を有し、これらの空隙16に隣接する縦方向糸の束又は横方向糸の束を隔てた位置に、厚み方向の空隙が少なくとも1個設けられるように構成する。そして、この高含浸性三次元織物を用いて、十分緻密化された炭素繊維強化複合材料及び十分緻密化されたセラミックス系複合材料を製造することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 最表面に厚み方向の多数の空隙を有し、これらの空隙に隣接する縦方向糸の束又は横方向糸の束を隔てた位置に、厚み方向の空隙が少なくとも1個設けられていることを特徴とする高含浸性三次元織物。

【請求項2】 請求項1記載の高含浸性三次元織物の構造を有する炭素繊維強化複合材料。

【請求項3】 請求項1記載の高含浸性三次元織物の構造を有するセラミックス系複合材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、表面から内部まで連続した気孔を有し、容易にCVI (Chemical Vapor Infiltration) 又は樹脂含浸等により高密度化ができる高含浸性三次元織物、並びにこの高含浸性三次元織物を用いて作った炭素繊維強化複合材料及びセラミックス系複合材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】炭素繊維強化複合材料やセラミックス系複合材料は、高温強度や耐熱性の面で非常に優れた材料であり、航空宇宙分野及び原子炉分野等における高温部材に適用され始めており、適用分野の拡大が期待されている。耐熱複合材料の繊維強化方法としては、不織布、一方向強化織物、二次元織物積層体及び三次元織物等を用いる方法が知られている。この場合、用途により強化方法が選定されるが、三次元織物による強化方法が、より等方的になることから、高性能部材への適用が期待されている。

【0003】炭素繊維強化複合材料及びセラミックス系複合材料は、織物等の成形物を樹脂含浸法（炭素質樹脂、炭素質ピッチ又は有機金属ポリマー等を含浸させる方法）、あるいはCVI法（メタンやプロパン等の炭化水素ガス又はSiH₄やSiCl₄等のガスを原料として成形物の組織内に直接炭素やSiC等のセラミックスを沈着させる方法）等により緻密化させることにより、高強度化させる必要がある。ここでいう炭素質樹脂とは、フェノール樹脂あるいはフラン樹脂単独あるいはそれらの混合樹脂あるいはエポキシ樹脂など他の樹脂と混合した樹脂をいう。含浸の際には粘度を下げるために、メチルエチルケトン、メタノールあるいはキシレン等の溶剤でカットバックしたり、加熱することでもできる。炭素質ピッチとは、軟化点100～400℃、好ましくは150～350℃の範囲の石炭系あるいは石油系のピッチである。炭素質ピッチは、光学的に等方性のピッチあるいは異方性のピッチのいずれも使用できるが、光学的異方性相の含量が60～100%のピッチが特に好ましく用いられる。ピッチ含浸は、加熱・溶融することにより達成されるが、含浸時の粘度を下げるために、溶剤でカット・バックすることでもできる。溶剤としては、芳香

族炭化水素、ピリジン、キノリン等が使用できる。また、有機金属ポリマーとは、炭化物セラミックス、窒化物セラミックス及び酸化物セラミックスよりなる群から選ばれる少なくとも1種のセラミックスの前駆体である。具体的には、ポリカルボシラン、ポリシラゼン、ポリシラスチレン、金属アルコキシド、アルキルメタル等である。樹脂含浸法では、含浸・熱処理（炭化又は転化）を繰り返すことにより緻密化を図り、CVI法では、長時間かけて緻密化を図っている。

10 【0004】従来から、特公平5-4945号公報に示されるように、炭素繊維のトウに軟化点100～400℃の炭素質ピッチを含浸させ、この含浸物を開放型処理物容器に入れ、熱間静水圧装置を使用し、液体加圧媒体を介在させることなく、気体加圧媒体により50～10000kg/cm²に加圧し、100～3000℃で熱処理し、必要に応じてさらに炭化あるいは黒鉛化する炭素繊維強化複合材料の製造方法が知られている。

【0005】従来、通常用いられる直交三次元織物は図4～図6に示すような構造である。図4はX（縦）-Y（横）面の最表面構造を示し、図5はX-Y面の内部構造を示し、図6はY（横）-Z（厚み）断面構造を示している。10はX（縦）方向糸の束、12はY（横）方向糸の束、14はZ（厚み）方向糸の束である。

【0006】また、特開平2-47350号公報には、中央から放射状に伸びる多数の径方向糸、円周方向に渦巻き状に織り込まれる周方向糸、及び厚さ方向に貫通する厚さ方向糸からなり、径方向糸は織物の厚さ方向に多重に積み重ねられており、径方向糸の間を周方向糸と厚さ方向糸が貫通している構造の三次元三軸立体賦形用織物が記載されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】図4～図6に示す従来、通常用いられる直交三次元織物では、構造上、表面に気孔（空隙）がほとんどなく、独立した閉気孔を有しているため、前記の緻密化処理を施しても、内部まで十分緻密化することができない。

【0008】表面及び内部に気孔を設けるために、図7～図9に示すような構造の三次元織物が考えられるが、図11に示すように、丸印の部分（空隙の部分）に表面から含浸させても、隣接するX（縦）方向糸又はY（横）方向糸を隔てた位置に気孔（空隙）がなく、すなわち独立した気孔しか有さないもので、これ以上含浸させることができず、十分な緻密化を図ることができない。

【0009】また、前記の特開平2-47350号公報に記載された三次元織物は、図4～図6に示す従来の三次元織物と同様に、表面に気孔（空隙）がほとんどなく、独立した閉気孔となるので、前述の緻密化処理を施しても、内部まで十分緻密化することができない。

【0010】本発明は上記の諸点に鑑みなされたもので、本発明の目的は、最表面に空隙（気孔）を有し、内

部まで連続した多数の空隙（気孔）を有する構造とすることにより、厚肉部材でも容易に高密度化、すなわち、十分な緻密化が可能な強化用の高含浸性三次元織物を提供することにある。また、本発明の他の目的は、上記の高含浸性三次元織物を用いて製造した炭素繊維強化複合材料及びセラミックス系複合材料を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明の高含浸性三次元織物は、最表面に厚み方向（Z方向）の多数の空隙を有し、これらの空隙に隣接する縦方向系（X方向系）の束又は横方向系（Y方向系）の束を隔てた位置に、厚み方向の空隙が少なくとも1個設けられるように構成したものである。そして、このように構成された高含浸性三次元織物を用いて、十分緻密化された炭素繊維強化複合材料及び十分緻密化されたセラミックス繊維系複合材料を製造することができる。

【0012】炭素繊維を用いる場合は、ピッチ系、ポリアクリロニトリル系又はレーヨン系のいずれも使用できるが、ピッチ系炭素繊維が好ましい。ここでいうピッチ系炭素繊維とは、炭素質ピッチを熔融紡糸し、これを不融化、炭化及び必要に応じて黒鉛化することにより得られる繊維である。また、セラミックス繊維とは、SiC、TiCなどの炭化物セラミックス、Al₂O₃などの酸化物セラミックス、Si₃N₄などの窒化物セラミックスあるいはこれらの混合物からなる繊維である。さらに、炭素繊維の表面に前記セラミックスを被覆したものも含む。これらの炭素繊維及びセラミックス繊維は、通常直径5〜数十μmであり、この繊維を500〜1000、000本の束にして、織物を製織する。

【0013】

【発明の実施の形態】図1〜図3は本発明の高含浸性三次元織物の一例を示している。図1はX（縦）-Y（横）面の最表面構造を示し、図2はX（縦）-Y（横）面の内部構造を示し、図3はY（横）-Z（厚み）断面構造を示している。10はX（縦）方向系の束、12はY（横）方向系の束、14はZ（厚み）方向系の束である。図1〜図3に示すように、本発明の高含浸性三次元織物は、最表面に厚み方向の多数の空隙16を有し、これらの空隙16に隣接するX方向系（縦方向系）の束10又はY方向系（横方向系）の束12を隔てた位置に、Z方向系（厚み方向系）の束14のZ方向への織込みが4方向のうち、少なくとも1方向存在しないような構造を有している。このような構造の直交高含浸性三次元織物であれば、表面から内部まで連続した空隙を有することになるので、十分な緻密化が可能な高含浸性三次元織物となる。

【0014】本発明の高含浸性三次元織物では、図10に示すように、丸印の部分（空隙16の部分）に表面か

ら含浸させると、隣接するX（縦）方向系の束又はY（横）方向系の束を隔てた位置の厚み方向の空隙16は、1個又は2個又は3個存在するので、矢印で示すように、さらに含浸が進み、十分緻密化されて高密度化を図ることができる。なお、強度の観点からは、Z方向（厚さ方向）については繊維含有率が下がり若干の強度低下が生じるものの、X方向（縦方向）及びY方向（横方向）については、従来の三次元織物と同等以上の強度となり、実用上、何ら問題はない。本発明の三次元織物の構造は、円筒座標系の場合でも適用可能である。この場合は、例えば、X方向が径方向に、Y方向が周方向となる。

【0015】

【実施例】つぎに、本発明の実施例及び比較例について説明する。

実施例1

厚さ（Z方向）20mm、幅（X方向）80mm、長さ（Y方向）130mmの図1〜図3に示す構造の炭素繊維強化三次元織物を作製した。繊維含有率は42%であった。この織物にフェノール樹脂を含浸し、CFRP（Carbon fiber Reinforced Plastic）成形した後に、窒素雰囲気中で1700℃焼成した。この後、ピッチ含浸・1000℃、100MPa加圧炭化及び1700℃焼成の緻密化処理を6回行った。この結果、内部まで緻密化でき、空隙率を6%まで低減できた。

【0016】比較例1

厚さ（Z方向）20mm、幅（X方向）80mm、長さ（Y方向）130mmの図4〜図6に示す構造の炭素繊維強化三次元織物を作製した。繊維含有率は47%であった。この織物にフェノール樹脂を含浸し、CFRP成形した後に、窒素雰囲気中で1700℃焼成した。この後、ピッチ含浸・1000℃、100MPa加圧炭化及び1700℃焼成の緻密化処理を6回行ったが、内部はほとんど緻密化できず、空隙率は15%程度までしか低減できなかった。

【0017】実施例2

厚さ（Z方向）20mm、幅（X方向）60mm、長さ（Y方向）100mmの図1〜3に示す構造のSiC繊維（Si-Ti-C-O系、チラノLoxM）強化三次元織物を作製した。繊維含有率は35%であった。この織物への有機金属ポリマー（ポリカルボシラン）の加圧含浸（120℃、1MPa）・転化（1000℃、Ar中）の緻密化工程を6回繰り返した。この結果、内部まで緻密化でき、空隙率を15%まで低減できた。

【0018】比較例2

厚さ（Z方向）20mm、幅（X方向）60mm、長さ（Y方向）100mmの図4〜6に示す構造のSiC繊維（Si-Ti-C-O系、チラノLoxM）強化三次元織物を作製した。繊維含有率は40%であった。この織物へ

の有機金属ポリマー（ポリカルボシラン）の加圧含浸（120℃、1MPa）・転化（1000℃、Ar中）の緻密化工程を8回繰り返したが、内部はほとんど緻密化できず、空隙率を23%までしか低減できなかった。

【0019】

【発明の効果】本発明は上記のように構成されているので、つぎのような効果を奏する。

（１） 本発明の高含浸性三次元織物は、低コストで製造でき、表面から内部まで連続した気孔を有し、容易にC V I又は樹脂含浸等により高密度化を図ることができる。

（２） 上記（１）の効果により、本発明の高含浸性三次元織物を用いて、高強度を有する炭素繊維強化複合材料及びセラミックス系複合材料を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図１】 本発明の高含浸性三次元織物の一実施例を示すX（縦）－Y（横）面の最表面構造図である。

【図２】 図１におけるX－Y面の内部構造図である。

【図３】 図１におけるA－A線断面図で、Y－Z（厚み）断面構造図である。

【図４】 従来の通常の三次元織物の一例を示すX－Y面

の最表面構造図である。

【図５】 図４におけるX－Y面の内部構造図である。

【図６】 図４におけるB－B線断面図で、Y－Z断面構造図である。

【図７】 比較例として考えられる三次元織物のX－Y面の最表面構造図である。

【図８】 図７におけるX－Y面の内部構造図である。

【図９】 図７におけるC－C線断面図で、Y－Z断面構造図である。

【図１０】 本発明の高含浸性三次元織物のX－Y面の内部構造を示す図（図２）における空隙に表面から含浸させた場合の含浸行程（含浸状態）を示す説明図である。

【図１１】 比較例として考えられる三次元織物のX－Y面の内部構造を示す図（図８）における空隙に表面から含浸させた場合の含浸行程（含浸状態）を示す説明図である。

【符号の説明】

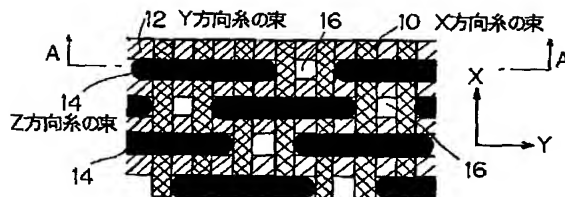
10 X方向糸の束

12 Y方向糸の束

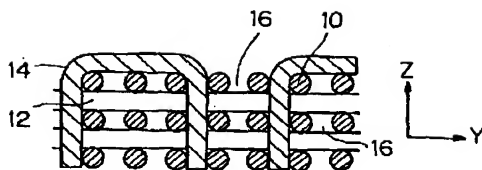
14 Z方向糸の束

16 空隙

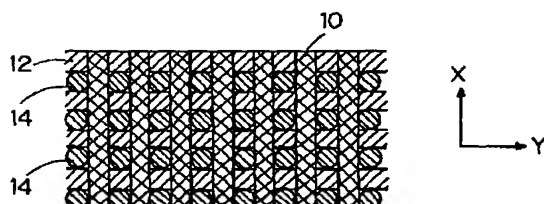
【図１】



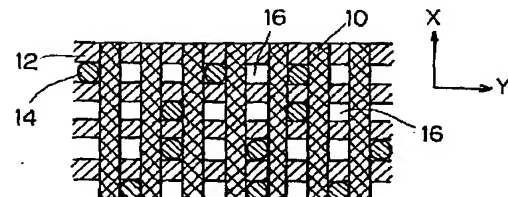
【図３】



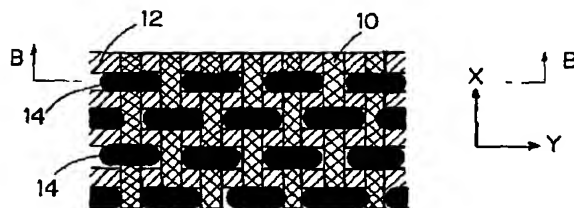
【図５】



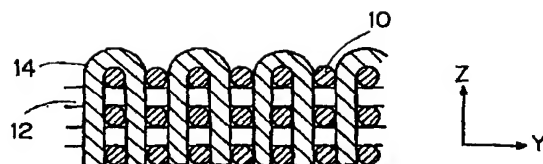
【図２】



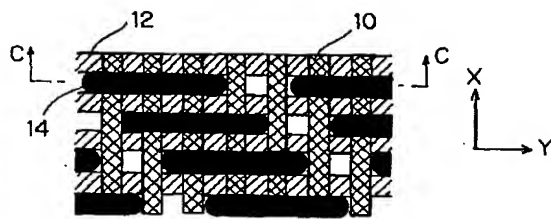
【図４】



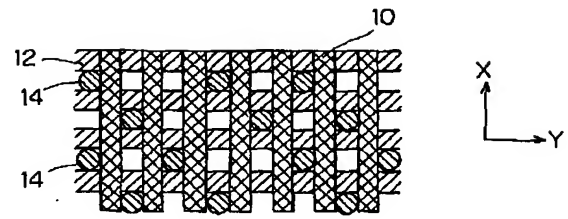
【図６】



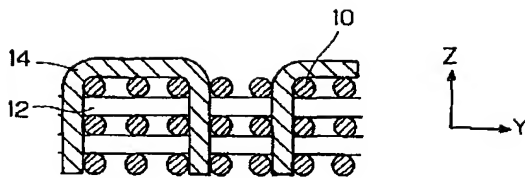
【図 7】



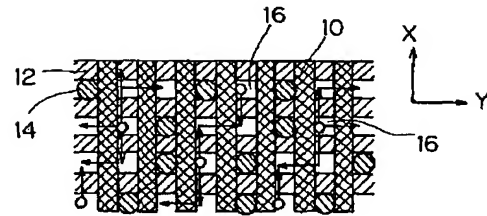
【図 8】



【図 9】

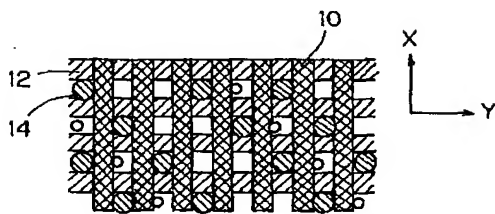


【図 10】



○:表面からの含浸

【図 11】



○:表面からの含浸

フロントページの続き

(72)発明者 秋川 尚史
 兵庫県明石市川崎町 1 番 1 号 川崎重工業
 株式会社明石工場内

(72)発明者 松田 喜宏
 兵庫県明石市川崎町 1 番 1 号 川崎重工業
 株式会社明石工場内